



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112012008095-4 B1



(22) Data do Depósito: 31/08/2010

(45) Data de Concessão: 27/04/2021

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE LIGANTE HIDRÁULICO PULVERIZÁVEL

(51) Int.Cl.: C04B 28/04; C04B 28/18; C04B 28/02; C04B 28/08; C04B 28/10; (...).

(30) Prioridade Unionista: 02/09/2009 EP 09 169299.6.

(73) Titular(es): CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH.

(72) Inventor(es): LUC NICOLEAU; MONTSERRAT ALFONSO; ELENA KOLOMIETS.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010062671 de 31/08/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/026825 de 10/03/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 02/03/2012

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE LIGANTE HIDRÁULICO PULVERIZÁVEL E MÉTODO PARA USO. A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de ligante hidráulico pulverizável contendo como principais componentes água, agregados, ligante hidráulico, acelerador de pega, caracterizado pelo fato de que um componente contendo hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) é adicionado antes e/ou no bico de pulverização.

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE LIGANTE HIDRÁULICO PULVERIZÁVEL

DESCRIÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de ligante hidráulico pulverizável, a composição de ligante hidráulico pulverizável e um método para uso da composição.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] A aplicação de composições de cimento tal como concreto a um substrato por pulverização a partir de um bico é uma tecnologia bem estabelecida, e é amplamente usada em tais aplicações como o revestimento de túneis. É uma exigência que estas composições sejam capazes de serem transportadas facilmente (usualmente por bombeamento) para um bico de pulverização. Isto pode ser alcançado pela adição à composição de cimento que é para ser bombeada e pulverizada, no estágio de mistura, de uma mistura que confere fluidez melhorada da mistura. Existe uma quantidade considerável de tais misturas conhecidas e usadas na técnica, por exemplo, formaldeído melamina sulfonado, formaldeído naftaleno sulfonado condensado, ou famílias de polímeros acrílicos.

[0003] Concreto pulverizado ou “concreto” é usado principalmente em construções sob a terra. Sua aplicação consiste no transporte de uma argamassa ou concreto para um bico, onde uma mistura aceleradora de pega e ar é adicionada, e sua projeção pneumática a alta velocidade sobre um substrato. Na verdade, pega rápida e desenvolvimento de resistência antecipada são necessárias para permitir adesão do concreto na parede sem quedas e conseqüentemente são asseguradas entrada de escavações adicionais antecipadas, garantindo a segurança e construção eficiente. Por esta razão, aceleradores que garantem desenvolvimento rápido de propriedades mecânicas são adicionados ao concreto pulverizado ou argamassa pulverizada.

[0004] É conhecido que aceleradores de pega influenciam o

processo de hidratação das fases do clínquer tal como C3A e C3S, o consumo dos portadores de sulfato e a composição química da solução de poro no estágio inicial. A cura mais rápida provocada pela adição de aceleradores de pega é devida a grande formação de produto de hidratação como etringita, que resulta em alguns casos em um desenvolvimento de resistência antecipada ruim que na literatura é correlacionado com uma lenta formação de hidratos de silicato de cálcio (C-S-H).

[0005] Adicionando (1) um acelerador de endurecimento que consiste em hidratos de silicato de cálcio e (2) um acelerador de pega a precipitação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) pode ser fortemente acelerada permitindo desenvolvimento de propriedades mecânicas mais rapidamente.

[0006] Um processo para a preparação de um acelerador líquido é descrito no EP 08170692.1, em que o acelerador líquido contendo sulfato de alumínio e/ou sulfato de hidróxi alumínio. O EP1878713 descreve uma mistura aceleradora que é baseada em 25 a 40 % em peso de sulfato de alumínio, pelo menos um composto de alumínio adicional, de modo que a razão molar de alumínio para sulfato na dispersão é 1,35 a 0,70 e um estabilizador inorgânico que compreende um silicato de magnésio. Um processo para aplicação de uma camada de composição de cimento em um substrato por pulverização da composição de cimento é descrito em EP 0812812. Uma mistura aceleradora e acelerador de endurecimento para ligante hidráulico de acordo com EP 1964825 compreendem sulfato, alumínio, ácido orgânico e/ou ácido mineral e ácido silícico. O documento WO 2005/075381 descreve uma mistura aceleradora com base em água e um acelerador de endurecimento para ligante hidráulico, que compreende sulfato, alumínio e ácido orgânico, em que a razão molar de alumínio para ácido orgânico é menor do que 0,65.

[0007] Aceleradores de pega convencionais para concreto e outros materiais contendo cimento são distinguidos pelo fato de que ou resultam em pega rápida e resistência antecipada relativamente baixa ou levam a pega lenta em combinação com resistência antecipada relativamente alta. Além disso, os resultados com respeito à performance do acelerador de pega em

concreto variam frequentemente dependendo do tipo do cimento, projeto de mistura do concreto, e temperatura. Apesar de todos estes fatores serem levados em conta antes da aplicação, é difícil obter o desenvolvimento de resistência antecipada alta que é requerido atualmente por uma quantidade crescente de projetos de túneis com aceleradores de pega conhecidos. Portanto, a demanda por misturas de acelerador mais eficiente e altamente robustas, que sejam adequadas para uma ampla variedade de cimentos em uma base mundial e que obedeçam a diversas especificações, é alta.

[0008] Além disso, misturas para construir misturas de material que compreendam ligantes hidráulicos também contêm tipicamente aceleradores de endurecimento que aumentam a taxa de desenvolvimento de resistência antecipada do ligante hidráulico.

[0009] De acordo com o documento WO 02/070425, hidratos de silicato de cálcio, podem ser usados tal como um acelerador de endurecimento. Entretanto, hidratos de silicato de cálcio comercialmente disponíveis e dispersões do mesmo podem ser considerados apenas como aceleradores de endurecimento que têm pequeno efeito.

[0010] O objetivo da invenção é fornecer uma composição de ligante hidráulico pulverizável como, por exemplo, concreto pulverizado ou argamassa pulverizada para o revestimento de substratos, em particular superfícies de túnel, superfícies de mina, construção de canais e poços, com concreto ou argamassa.

[0011] Surpreendentemente foi encontrado um novo sistema químico para acelerar a pega e desenvolvimento de resistência antecipada em composições de ligante hidráulico, em particular em concreto pulverizado ou argamassa pulverizada.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0012] A desvantagem de misturas aceleradoras de pega conhecidas é que a pega rápida fornecida resulta muito frequentemente em um desenvolvimento de resistência antecipada lento em ligante hidráulico contendo composições tais como concreto pulverizado.

[0013] É um objetivo da presente invenção fornecer um processo

para a preparação de uma composição de ligante hidráulico pulverizável contendo como principais componentes água, agregados, ligante hidráulico e um acelerador de pega, caracterizado pelo fato de que um componente contendo hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) é adicionado antes e/ou no bico de pulverização.

[0014] Surpreendentemente foi constatado que hidratos de silicato de cálcio melhoram a performance de aceleradores de pega em composições de ligante hidráulico e deste modo criam um maior endurecimento do ligante hidráulico.

[0015] A invenção, portanto fornece um novo sistema químico para acelerar pega e desenvolvimento de resistência antecipada em composições de ligante hidráulico, em particular em concreto pulverizado. Foi constatado agora que um sistema químico específico pode ser preparado pela combinação de (1) uma mistura de endurecimento e (2) um acelerador de pega. A (1) mistura de endurecimento contém hidratos de silicato de cálcio. O (2) acelerador de pega consiste em qualquer tipo de acelerador de pega para concreto pulverizado livre de álcalis ou contendo álcalis de com base em, por exemplo, sulfato de alumínio ou silicato de sódio. O acelerador de endurecimento também pode ser adicionado simultaneamente com o acelerador de pega no bico.

[0016] Especialmente quando pulverizada em um substrato, a composição de cimento, tal como concreto, tem que pegar muito rapidamente. Para este uso, aceleradores poderosos que incluem aluminato de sódio e hidróxido de metal alcalino têm sido usados. Entretanto, uma vez que estes aceleradores são altamente alcalinos, seu uso resulta em manuseio e condições de trabalho muito desagradáveis. Portanto, aceleradores livres de álcali e de baixo álcali têm sido propostos contendo compostos de alumínio.

[0017] Aceleradores de pega sem álcalis usuais para concreto pulverizado e outros materiais contendo cimento são distinguidos pelo fato de que ou os mesmos resultam em pega rápida e resistência antecipada relativamente baixa ou levam a uma pega relativamente lenta em combinação com resistência antecipada relativamente alta.

[0018] A princípio, o acelerador de endurecimento contém componente inorgânico e orgânico. O componente inorgânico pode ser considerado como um hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) modificado, finamente disperso que pode conter íons externos, tal como magnésio e alumínio. O hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) de acordo com um método preferencial é preparado através da reação de um composto de cálcio solúvel em água com um composto de silicato solúvel em água, em que a reação do composto de cálcio solúvel em água com o composto de silicato solúvel em água é preferencialmente executada na presença de uma solução aquosa que contém um polímero pente solúvel em água adequado como um plastificante para ligantes hidráulico e/ou preferencialmente executada na presença de policondensados contendo,

(I) pelo menos uma unidade estrutural que consiste em uma metade aromática ou heteroaromática suportando uma cadeia lateral de poliéter, preferencialmente uma cadeia lateral de polialquileno glicol, mais preferencialmente uma cadeia lateral de polietileno glicol, e;

(II) pelo menos uma unidade estrutural que consiste em uma metade aromática ou heteroaromática suportando pelo menos um grupo éster ácido fosfórico e/ou seu sal está presente na solução aquosa que contém um polímero pente solúvel em água adequado como um plastificante para ligantes hidráulico.

[0019] Preferencialmente a solução aquosa na qual a reação é executada contém ao lado do polímero pente um segundo polímero. O segundo polímero é um policondensado como descrito no texto a seguir desta modalidade e modalidades seguintes. Preferencialmente o polímero pente usado juntamente com o policondensado é obtenível através de uma polimerização de radical.

[0020] Os policondensados de acordo com esta modalidade são conhecidos na técnica anterior (US 20080108732 A1) como sendo efetivos como um superplastificante em composições de cimento. O documento US 20080108732 A1 descreve policondensados com base em um composto aromático ou heteroaromático (A) que tem 5 a 10 átomos ou heteroátomos C,

que tem pelo menos um radical oxietileno ou oxipropileno, e um aldeído (C) selecionado do grupo que consiste em formaldeído, ácido glicólico e benzaldeído ou misturas dos mesmos, que resultam em um efeito plastificante melhorado de suspensões de ligante inorgânico comparado com os policondensados usados convencionalmente e mantém este efeito por um longo período (“retenção de queda”). Em uma modalidade particular, estes também podem ser policondensados fosfatados.

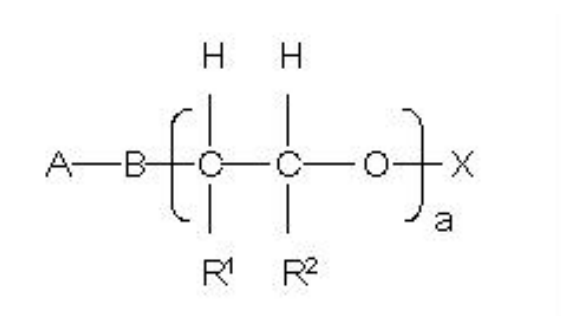
[0021] Tipicamente o policondensado contém (I) pelo menos uma unidade estrutural que consiste em uma metade aromática ou heteroaromática suportando uma cadeia lateral de poliéter, preferencialmente uma cadeia lateral de polialquileno glicol, mais preferencialmente a uma cadeia lateral de polietileno glicol. A unidade estrutural que consiste em uma metade aromática ou heteroaromática suportando uma cadeia lateral de poliéter, preferencialmente uma cadeia lateral de polietileno glicol é selecionada preferencialmente do grupo de alcoxilados, preferencialmente etoxilados, hidróxi-funcionalizados aromáticos ou heteroaromáticos (por exemplo, os aromáticos podem ser selecionados de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcoxifenoxietanóis, 4-alcoxifenoxietanóis, 2-alquilfenoxietanóis, 4-alquilfenoxietanóis) e/ou alcoxilados, preferencialmente etoxilados, amino-funcionalizados aromáticos ou heteroaromáticos (por exemplo, os aromáticos podem ser selecionados de N,N-(Di-hidroxi-etil)anilina, N,-(Hidroxi-etil)anilina, N,N-(Di-hidroxi-propil)anilina, N,-(Hidroxi-propil)anilina). Mais preferencialmente são alcoxilados derivativos de fenol (por exemplo, fenoxietanol ou fenoxipropanol), mais preferencialmente são alcoxilados, especialmente etoxilados derivativos de fenol que apresentam peso molecular médio entre 300 g/mol e 10.000 g/mol (por exemplo, polietilenoglicol monofeniléteres).

[0022] Tipicamente o policondensado contém (II) pelo menos uma unidade estrutural fosfatada que consiste em uma metade aromática ou heteroaromática suportando pelo menos um grupo éster ácido fosfórico e/ou um sal do grupo éster ácido fosfórico, que é selecionado preferencialmente do grupo de alcoxilados hidróxi-funcionalizados aromáticos ou heteroaromáticos

(por exemplo, fosfato fenoxietanol, fosfatos monofeniléter polietilenoglicol) e/ou alcoxilados amino-funcionalizados aromáticos ou heteroaromáticos (por exemplo, N,N-(Di-hidroxietyl)anilina difosfato, N,N-(Di-hidroxietyl)anilina fosfato, N,-(Hidroxietyl)anilina fosfato), que suportam pelo menos um grupo éster ácido fosfórico e/ou um sal do grupo éster ácido fosfórico (por exemplo através de esterificação com ácido fosfórico e adição opcional de bases). Mais preferencialmente são fenóis alcoxilados suportando pelo menos um grupo éster ácido fosfórico e/ou um sal do grupo éster ácido fosfórico (por exemplo, polietilenoglicol monofeniléter fosfatos com menos do que 25 unidades etileno glicol) e mais preferencialmente são os respectivos fenóis alcoxilados que apresentam peso molecular médio entre 200 g/mol e 600 g/mol (por exemplo, fenoxietanol fosfato, polietilenoglicol monofeniléter fosfatos com 2 a 10 unidades etilenoglicol), os alcoxilados fenóis suportando pelo menos um grupo éster ácido fosfórico e/ou um sal do grupo éster ácido fosfórico (por exemplo, por esterificação com ácido fosfórico e adição opcional de bases).

[0023] Em outra modalidade da invenção o processo é caracterizado pelo fato de que no policondensado as unidades estruturais (I) e (II) são representadas pela seguinte fórmula geral

(I)



onde

A são idênticos ou diferentes e são representados por um composto aromático ou heteroaromático substituído ou não substituído que tem 5 a 10 átomos C

onde

B são idênticos ou diferentes e são representadas por N, NH ou O

onde

n é 2 se B é N e n é 1 se B é NH ou O

onde

R¹ e R², independentemente um do outro, são idênticos ou diferentes e são representados por uma cadeia direta ou ramificada C₁- a C₁₀-alquila radical, C₅- a C₈- cicloalquila radical, arila radical, heteroradical arila ou H

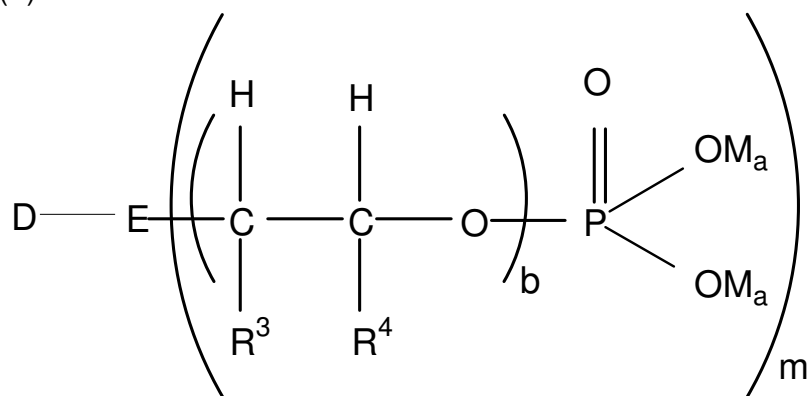
onde

a são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 1 a 300

onde

X são idênticos ou diferentes e são representadas por uma cadeia direta ou ramificada C₁- a C₁₀- alquila radical, C₅- a C₈- cicloalquila radical, arila radical, heteroarila radical ou H, preferencialmente H,

(II)



onde

D são idênticos ou diferentes e são representadas por um composto heteroaromático substituído ou não substituído que tem 5 a 10 átomos C

onde

E são idênticos ou diferentes e são representados por N, NH ou O

onde

m é 2 se E é N e m é 1 se E é NH ou O

onde

R³ e R⁴, independentemente um do outro, são idênticos ou diferentes e são representados por uma cadeia direta ou ramificada C₁- a C₁₀-

radical alquil, C₅- a C₈- cicloalquila radical, arila radical, heteroarila radical ou H

onde

b são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 1 a 300

onde

M é independentemente um do outro um íon de metal alcalino, íon de metal alcalinoterroso, íon de amônio, íon de amônio orgânico e/ou H, a é 1 ou no caso de íons de metais alcalino terrosos 1/2.

[0024] Os grupos A e D nas fórmulas gerais (I) e (II) do policondensado são preferencialmente representados por fenila, 2-hidroxifenila, 3-hidroxifenila, 4-hidroxifenila, 2-metoxifenila, 3-metoxifenila, 4-metoxifenila, naftila, 2-hidroxinaftila, 4-hidroxinaftila, 2-metoxinaftila, 4-metoxinaftila, preferencialmente fenila, sendo possível para A e D serem escolhidos independentemente um do outro e também em cada caso para consistir de uma mistura dos ditos compostos. Os grupos B e E, independentemente um do outro, são preferencialmente representados por O. Os radicais R¹, R², R³ e R⁴ podem ser escolhidos independentemente um do outro e são preferencialmente representados por H, metila, metila ou fenila, particularmente de forma preferencial por H ou metila e especialmente de forma preferencial por H.

[0025] Na fórmula geral (I) a é preferencialmente representado por um inteiro de 1 a 300, em particular 3 a 200 e particularmente preferencialmente 5 a 150 e b na fórmula geral (II) por um inteiro de 1 a 300, preferencialmente 1 a 50 e particularmente preferencialmente 1 a 10. Os respectivos radicais, cujo tamanho é definido por a e b, respectivamente, pode consistir aqui de blocos de construção uniforme, mas uma mistura de blocos de construção diferentes também pode ser conveniente. Além disso, os radicais da fórmula geral (I) ou (II), independentemente um do outro, podem ter cada um o mesmo comprimento de cadeia, a e b sendo cada um representado por um número. Como uma regra, entretanto, será conveniente se misturas que tem comprimentos de cadeia diferentes estiverem presentes

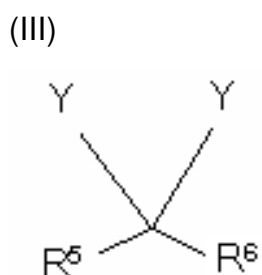
em cada caso de modo que os radicais das unidades estruturais no policondensado têm diferentes valores numéricos para a e independentemente para b.

[0026] Frequentemente, o policondensado fosfatado de acordo com a invenção tem um peso molecular médio de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferencialmente 10.000 a 100.000 g/mol e particularmente preferencialmente 15.000 a 55.000 g/mol.

[0027] O policondensado fosfatado também pode estar presente na forma de seus sais, como por exemplo, o sal de sódio, potássio, amônio orgânico, amônio e/ou cálcio, preferencialmente como o sal de sódio e/ou cálcio.

[0028] Tipicamente a razão molar das unidades estruturais (I):(II) é 1:10 a 10:1, preferencialmente 1:8 a 1:1. É vantajoso ter uma proporção relativamente alta de unidades estruturais (II) no policondensado devido a uma carga negativa relativamente alta dos polímeros ter uma boa influência na estabilidade das suspensões.

[0029] Em uma modalidade preferencial da invenção o policondensado contém uma unidade estrutural adicional (III) que é representada pela seguinte fórmula



onde

Y, independentemente um do outro, são idênticos ou diferentes e são representadas por (I), (II), ou constituintes adicionais do policondensado

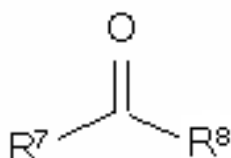
onde

R⁵ são idênticos ou diferentes e são representadas por H, CH₃, COOH ou a aromático ou um composto heteroaromático substituído ou não substituído que tem 5 a 10 átomos C, preferencialmente H

onde

R⁶ são idênticos ou diferentes e são representadas por H, CH₃, COOH ou um aromático ou composto heteroaromático substituído ou não substituído que tem 5 a 10 C átomos, preferencialmente H.

[0030] Os policondensados são tipicamente preparados por um processo em que (I) pelo menos uma unidade estrutural que consiste de uma metade aromática ou heteroaromática suportando uma cadeia lateral de poliéter (por exemplo, poli(etilenoglicol)monofenil éter) e (II) pelo menos um unidade estrutural que consiste de uma metade aromática ou heteroaromática suportando pelo menos um grupo éster ácido fosfórico e/ou um sal do grupo éster ácido fosfórico (por exemplo, fenoxietanol ácido fosfórico éster) são reagidos com (IIIa) um monômero que tem um grupo ceto. Preferencialmente o monômero que tem a grupo ceto é representado pela formula geral (IIIa),



(IIIa)

onde

R⁷ são idênticos ou diferentes e são representadas por H, CH₃, COOH e/ou um aromático ou composto heteroaromático substituído ou não substituído que tem 5 a 10 C átomos, preferencialmente H,

onde

R⁸ são idênticos ou diferentes e são representadas por H, CH₃, COOH e/ou um aromático ou composto heteroaromático substituído ou não substituído que tem 5 a 10 C átomos, preferencialmente H.

[0031] Preferencialmente o monômero que tem um grupo ceto é selecionado do grupo de cetonas, sendo preferencialmente um aldeído, mais preferencialmente formaldeído. Exemplos para produtos químicos de acordo com a estrutura geral (IIIa) são formaldeído, acetaldeído, acetona, ácido glioxílico e/ou benzaldeído. Formaldeído é preferencial.

[0032] Tipicamente R⁵ e R⁶ na unidade estrutural (III), independentemente um do outro, são idênticos ou diferentes e são representadas por H, COOH e/ou metila. Mais preferencialmente é H.

[0033] Em outra modalidade preferencial da invenção a razão molar das unidades estruturais [(I) + (II)] : (III) é 1: 0.8 a 3 no policondensado.

[0034] Preferencialmente a policondensação é executada na presença de um catalisador ácido, em que este catalisador preferencialmente é ácido sulfúrico, ácido metassulfônico, ácido para-toluenossulfônico ou misturas dos mesmos. A policondensação e a fosfatação são vantajosamente executadas a uma temperatura entre 20 e 150°C e uma pressão entre 100 e 1.000 kPa. Em particular, uma amplitude de temperatura entre 80 e 130°C tem provado ser conveniente. A duração da reação pode ser entre 0,1 e 24 horas, dependendo da temperatura, da natureza química dos monômeros usados e do grau desejado de reticulação. A reticulação pode ocorrer preferencialmente se monômeros monosubstituídos da unidade estrutural I e/ou II são usados devido à reação de condensação poder ocorrer em duas posições orto e a posição para. Uma vez que o grau de policondensação desejado tenha sido alcançado, o que pode ser determinado, por exemplo, por medição da viscosidade da mistura da reação, a mistura da reação é resfriada.

[0035] A mistura da reação pode ser sujeita a um calor após o tratamento a um pH entre 8 e 13 e uma temperatura entre 60 e 130°C após o fim da reação condensação e reação de fosfatação. Como resultado do calor após o tratamento, que vantajosamente demora entre 5 minutos e 5 horas, é possível reduzir substancialmente o conteúdo de aldeído, em particular o conteúdo de formaldeído, na solução de reação. Alternativamente a mistura da reação pode ser sujeita a um tratamento de vácuo ou outros métodos conhecidos na técnica anterior para reduzir o conteúdo de (form)aldeído.

[0036] A fim de obter uma melhor vida de prateleira e melhores propriedades do produto, é vantajoso tratar as soluções da reação com compostos básicos. Portanto deve ser considerado como sendo preferencial reagir à mistura da reação após o fim da reação com um sódio, potássio, amônio ou composto de cálcio básico. Hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio ou hidróxido de cálcio têm provado ser particularmente convenientes aqui, deve ser considerado como sendo

preferencial neutralizar a mistura da reação. Entretanto, outro metal álcali e sais de metais alcalinoterrosos e sais de amina orgânica também são adequados como sais dos policondensados fosfatados.

[0037] Sais misturados dos policondensados fosfatados também podem ser preparados por reação dos policondensados com pelo menos dois compostos básicos.

[0038] O catalisador usado também pode ser separado. Isto pode ser feito convenientemente através do sal formado durante a neutralização. Se for usado ácido sulfúrico como um catalisador e a solução de reação é tratada com hidróxido de cálcio, o sulfato de cálcio formado pode ser separado, por exemplo, de uma maneira simples por filtração.

[0039] Além disso, ajustando o pH da solução de reação para 1,0 a 4,0, em particular 1,5 a 2,0, o policondensado fosfatado pode ser separado da solução de sal aquosa por separação de fase e pode ser isolado. O policondensado fosfatado pode em seguida ser retomado na quantidade desejada de água. Entretanto, outros métodos conhecidos por um versado na técnica, tal como diálise, ultrafiltração ou o uso de um trocador de íon, também são adequados para separação do catalisador.

[0040] Em uma modalidade preferencial, o polímero pente solúvel em água adequada como um plastificante para ligantes hidráulicos está presente como um copolímero que contém, na cadeia principal, cadeias laterais que tem funções éter e funções ácidas.

[0041] Em uma modalidade preferencial, o polímero pente solúvel em água adequado como um plastificante para ligante hidráulico está presente como um copolímero que é produzido através de polimerização de radical livre na presença de monômero ácido, preferencialmente monômero ácido carboxílico, e macromonômero poliéter, de modo que ao todo pelo menos 45% em mol, preferencialmente pelo menos 80% em mol, de todas as unidades estruturais do copolímero são produzidas por incorporação de ácido monômero, preferencialmente ácido monômero carboxílico, e macromonômero poliéter na forma de unidades polimerizadas. O ácido monômero é para ser entendido como significando monômeros que são

capazes de copolimerização de radical livre, tem pelo menos uma ligação dupla de carbono, que contém pelo menos uma função ácida, preferencialmente uma função ácido carboxílico, e reage como um ácido em um meio aquoso. Além disso, ácido monômero é também deve ser entendido como significando monômeros que são capazes de copolimerização de radical livre, têm pelo menos um ligação dupla de carbono, formam pelo menos uma função ácida, preferencialmente uma função ácido carboxílico, em um meio aquoso como resultado de uma reação de hidrólise e reage como um ácido em um meio aquoso (exemplo: anidrido maleico ou ésteres hidrolisáveis de ácido (met)acrílico).

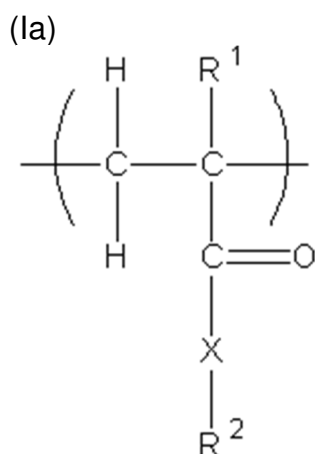
[0042] No contexto da presente invenção, macromonômeros poliéter são compostos que são capazes de copolimerização de radical livre, têm pelo menos uma ligação dupla de carbono, e têm pelo menos dois átomos éter oxigênio, com a condição de que as unidades estruturais de poliéter macromonômero presentes no copolímero têm cadeias laterais que contém pelo menos dois átomos éter oxigênio, preferencialmente pelo menos 4 átomos éter oxigênio, mais preferencialmente pelo menos 8 átomos éter oxigênio, mais preferencialmente pelo menos 15 átomos éter oxigênio.

[0043] Unidades estruturais, que não constituem um ácido monômero ou um poliéter macromonômero podem ser, por exemplo, estireno e derivativos do estireno (por exemplo, derivativos de metila substituído), acetato de vinila, vinil pirrolidona, butadieno, proprionato de vinila, hidrocarbonetos insaturados como, por exemplo, etileno, propileno e/ou (iso)butileno. Esta lista é uma enumeração não exaustiva. Preferencialmente são monômeros com não mais do que uma ligação dupla de carbono.

[0044] Em uma modalidade preferencial da invenção a combinação de polímeros solúvel em água adequada como plastificante para ligantes hidráulicos é um copolímero de estireno e um meio éster de ácido maleico com um glicol polialquileno monofuncional. Preferencialmente este copolímero pode ser produzido através de polimerização de radical livre dos monômeros estireno e anidrido maleico (ou ácido maleico) em uma primeira etapa. Na segunda etapa glicóis polialquilenos, preferencialmente glicóis

polialquilenos alquila (preferencialmente glicóis polietilenos alquila, mais preferencialmente polietilenoglicol metila) são reagidos com o copolímero de estireno e anidrido maleico a fim de obter uma esterificação dos grupos ácidos. Estireno pode ser completa ou parcialmente substituído por derivativos de estireno, por exemplo, derivativos de metila substituído. Copolímeros desta modalidade preferencial são descritos no documento US 5.158.996, cuja revelação é incorporada no presente pedido de patente.

[0045] Frequentemente, a unidade estrutural é produzida no copolímero através da incorporação do monômero ácido na forma de unidades polimerizadas, unidade estrutural que é de acordo com a fórmula geral (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id)



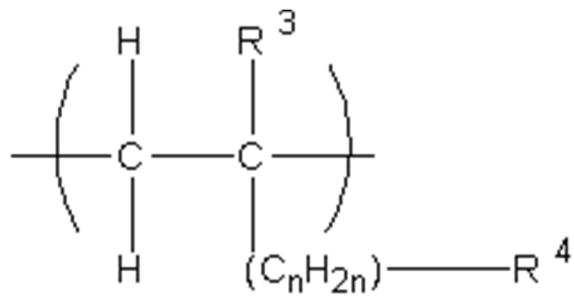
onde

R¹ são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou a grupo alquila C₁ - C₄ ramificado;

X são idênticos ou diferentes e são representadas por NH-(C_nH_{2n}) onde n = 1, 2, 3 ou 4 e/ou O-(C_nH_{2n}) onde n = 1, 2, 3 ou 4 e/ou por uma unidade não presente;

R² são idênticos ou diferentes e são representadas por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ e/ou para-substituído C₆H₄-SO₃H, com a condição de que, se X é uma unidade não presente, R² é representado por OH;

(Ib)



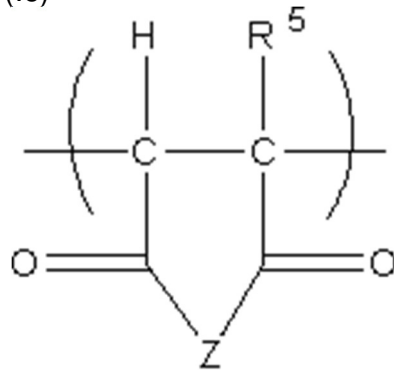
onde

R³ são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila C₁ - C₄ ramificado;

n = 0, 1, 2, 3 ou 4

R⁴ são idênticos ou diferentes e são representadas por SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ e/ou para-substituído C₆H₄-SO₃H;

(Ic)

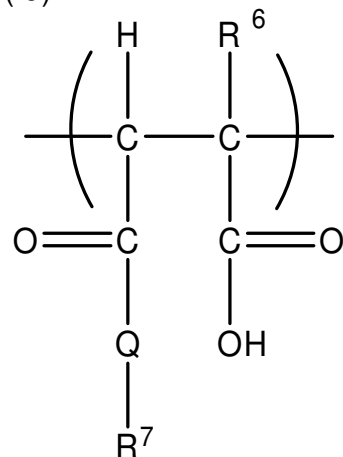


onde

R⁵ são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila C₁ - C₄ ramificado;

Z são idênticos ou diferentes e são representadas por O e/ou NH;

(Id)



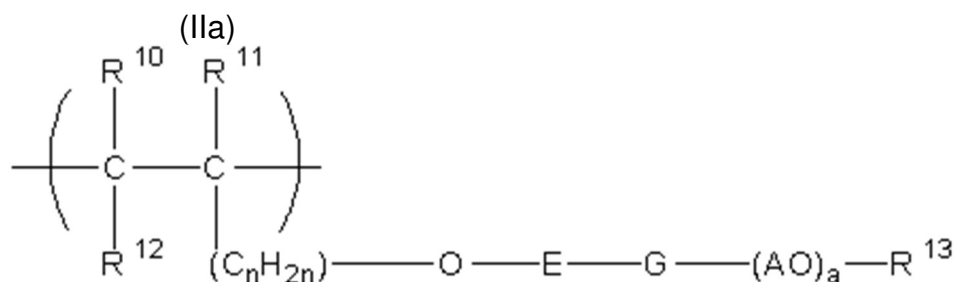
onde

R^6 são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado;

Q são idênticos ou diferentes e são representadas por NH e/ou O;

R^7 são idênticos ou diferentes e são representadas por H, $(C_nH_{2n})-SO_3H$ onde $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4, preferencialmente 1, 2, 3 ou 4, $(C_nH_{2n})-OH$ onde $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4, preferencialmente 1, 2, 3 ou 4; $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ onde $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4, preferencialmente 1, 2, 3 ou 4, $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ onde $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4, preferencialmente 1, 2, 3 ou 4, $(C_6H_4)-SO_3H$, $(C_6H_4)-PO_3H_2$, $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ e/ou $(C_mH_{2m})_e-O-(A^`O)_\alpha-R^9$ onde $m = 0, 1, 2, 3$ ou 4, preferencialmente 1, 2, 3 ou 4, $e = 0, 1, 2, 3$ ou 4, preferencialmente 1, 2, 3 ou 4, $A^` = C_xH_{2x^`}$ onde $x^` = 2, 3, 4$ ou 5 e/ou $CH_2C(C_6H_5)H-$, $\alpha =$ um inteiro de 1 a 350 onde R^9 são idênticos ou diferentes e são representadas por uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado.

[0046] Tipicamente, a unidade estrutural é produzida no copolímero através da incorporação do poliéter macromonômero na forma de unidades polimerizadas, unidade estrutural que é de acordo com a fórmula geral (IIa), (IIb) e/ou (IIc)



onde

R^{10} , R^{11} e R^{12} são em cada caso idênticos ou diferentes e, independentemente um do outro, são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado;

E são idênticos ou diferentes e são representadas por uma não cadeia ramificada ou grupo alquilenos $C_1 - C_6$ ramificado, preferencialmente grupo alquilenos $C_2 - C_6$, um grupo ciclohexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto-, meta- ou para-substituído e/ou uma unidade não presente;

G são idênticos ou diferentes e são representadas por O, NH e/ou

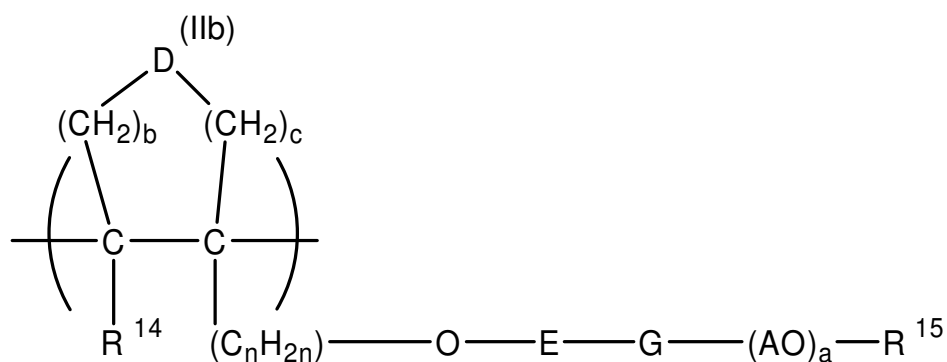
CO-NH, com a condição de que, se E é uma unidade não presente, G também está presente como uma unidade não presente;

A são idênticos ou diferentes e são representadas por C_xH_{2x} onde $x = 2, 3, 4$ e/ou 5 (preferencialmente $x = 2$) e/ou $CH_2CH(C_6H_5)$;

n são idênticos ou diferentes e são representadas por 0, 1, 2, 3, 4 e/ou 5;

a são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 2 a 350 (preferencialmente 10 a 200);

R^{13} são idênticos ou diferentes e são representadas por H, uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado, CO-NH₂, e/ou COCH₃;



onde

R^{14} são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado;

E são idênticos ou diferentes e são representadas por uma cadeia não ramificada ou um grupo alquilenos $C_1 - C_6$ ramificado, preferencialmente um grupo alquilenos $C_2 - C_6$, um grupo ciclo-hexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 orto-, meta- ou para- substituído e/ou por uma unidade não presente;

G são idênticos ou diferentes e são representadas por uma unidade não presente, O, NH e/ou CO-NH, com a condição de que, se E é uma unidade não presente, G também é presente como uma unidade não presente;

A são idênticos ou diferentes e são representadas por C_xH_{2x} onde $x = 2, 3, 4$ e/ou 5 e/ou $CH_2CH(C_6H_5)$;

n são idênticos ou diferentes e são representadas por 0, 1, 2, 3, 4

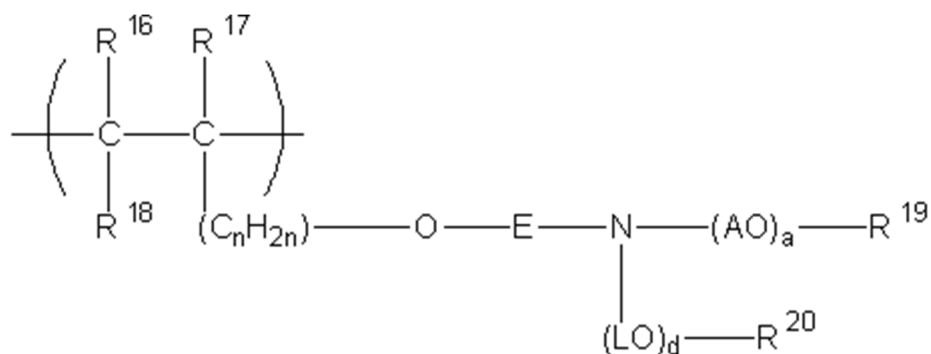
e/ou 5

a são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 2 a 350;

D são idênticos ou diferentes e são representadas por uma unidade não presente, NH e/ou O, com a condição de que se D é uma unidade não presente: $b = 0, 1, 2, 3$ ou 4 e $c = 0, 1, 2, 3$ ou 4, onde $b + c = 3$ ou 4, e com a condição de que se D é NH e/ou O, $b = 0, 1, 2$ ou 3, $c = 0, 1, 2$ ou 3, onde $b + c = 2$ ou 3;

R^{15} são idênticos ou diferentes e são representadas por H, uma cadeia não ramificada ou grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado, $CO-NH_2$, e/ou $COCH_3$;

(IIc)



onde

R^{16} , R^{17} e R^{18} são em cada caso idênticos ou diferentes e, independentemente um do outro, são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado;

E são idênticos ou diferentes e são representadas por uma cadeia ramificada ou um grupo alquilenos $C_1 - C_6$ ramificado, preferencialmente um grupo alquilenos $C_2 - C_6$, um grupo ciclo-hexileno, $CH_2-C_6H_{10}$, C_6H_4 ortho-, meta- ou para-substituído e/ou por uma unidade não presente; preferencialmente E não é uma unidade não presente;

A são idênticos ou diferentes e são representadas por C_xH_{2x} onde $x = 2, 3, 4$ e/ou 5 e/ou $CH_2CH(C_6H_5)$;

n são idênticos ou diferentes e são representadas por 0, 1, 2, 3, 4 e/ou 5;

L são idênticos ou diferentes e são representadas por C_xH_{2x} onde $x = 2, 3, 4$ e/ou 5 e/ou $CH_2-CH(C_6H_5)$;

a são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 2 a 350;

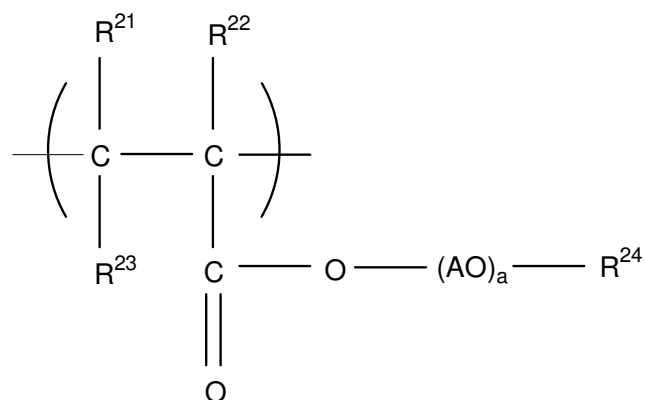
d são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 1 a 350;

R^{19} são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado,

R^{20} são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada grupo alquila $C_1 - C_4$.

[0047] Em uma modalidade adicional da invenção a unidade estrutural é produzida no copolímero através da incorporação do macromonômero poliéter na forma de unidades polimerizadas, unidade estrutural que é de acordo com a fórmula geral (II d)

(II d)



onde

R^{21} , R^{22} e R^{23} são em cada caso idênticos ou diferentes e, independentemente um do outro, são representadas por H e/ou uma cadeia não ramificada ou grupo alquila $C_1 - C_4$ ramificado;

A são idênticos ou diferentes e são representadas por C_xH_{2x} onde $x = 2, 3, 4$ e/ou 5 e/ou $CH_2CH(C_6H_5)$;

a são idênticos ou diferentes e são representadas por um inteiro de 2 a 350;

R^{24} são idênticos ou diferentes e são representadas por H e/ou

uma cadeia não ramificada ou um grupo alquila C₁ - C₄ ramificado, preferencialmente um grupo alquila C₁ - C₄.

[0048] Alcoxilados isoprenol e/ou alcoxilados hidroxibutil vinil éter e/ou alcoxilados (met)alil álcool e/ou metilpolialquileno glicol vinilado que tem preferencialmente em cada caso um número de média aritmética de 4 a 340 grupos oxialquilenos é preferencialmente usado como o macromonômero poliéter. Ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, anidrido maleico, um monoéster de ácido maleico ou uma mistura de uma pluralidade de componentes é preferencialmente usado como o ácido monômero.

[0049] Usualmente, é obtida uma suspensão contendo o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) em forma finamente dispersa. Esta suspensão acelera efetivamente o processo de endurecimento de ligantes hidráulicos.

[0050] Frequentemente, o composto de cálcio solúvel em água está presente como cloreto de cálcio, nitrato de cálcio, formato de cálcio, acetato de cálcio, bicarbonato de cálcio, brometo de cálcio, carbonato de cálcio, citrato de cálcio, clorato de cálcio, fluoreto de cálcio, gluconato de cálcio, hidróxido de cálcio, hipoclorito de cálcio, iodato de cálcio, iodeto de cálcio, lactato de cálcio, nitrito de cálcio, oxalato de cálcio, fosfato de cálcio, propionato de cálcio, silicato de cálcio, estearato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato hemihidrato de cálcio, sulfato dihidrato de cálcio, sulfureto de cálcio, tartarato de cálcio e/ou aluminato de cálcio, silicato tricálcio e/ou silicato dicálcio.

[0051] O composto de cálcio solúvel em água está preferencialmente presente como cloreto de cálcio, nitrato de cálcio e/ou formato de cálcio.

[0052] Frequentemente, o composto de silicato solúvel em água está presente como silicato de sódio, silicato de potássio, vidro solúvel, silicato de alumínio, silicato tricálcio, silicato dicálcio, silicato de cálcio, ácido silícico, metassilicato de sódio e/ou metassilicato de potássio.

[0053] O composto de silicato solúvel em água está preferencialmente presente como metassilicato de sódio, metassilicato de potássio e/ou vidro solúvel.

[0054] A princípio, um silicato de cálcio (desde que o mesmo seja solúvel) pode ser usado tanto como uma fonte de silicato como uma fonte de

cálcio. Em muitos casos, entretanto, isto não é preferencial. Como uma regra, são usadas espécies de diferentes tipos como o composto de silicato solúvel em água e como o composto de cálcio solúvel em água.

[0055] A composição de ligante hidráulico pulverizável preparado pelo método da invenção não apenas melhora a pega e/ou desenvolvimento de resistência antecipada em composições de ligante hidráulico, mas também faz com que seja possível reduzir o conteúdo de cimento e obter o mesmo, ou melhor, desenvolvimento de resistência antecipada.

[0056] Em uma modalidade preferencial da presente invenção o ligante hidráulico é clínquer, gesso, sulfato de cálcio, bassanita (sulfato de cálcio hemi-hidrato), anidrido (sulfato de cálcio anidro), cal, um ligante hidráulico latente (por exemplo, cinzas volantes, escória de alto forno ou pozolanas), e misturas dos mesmos, preferencialmente cimento Portland.

[0057] Cimento é tipicamente usado na indústria de construção como ligante hidráulico finamente moído para fazer concreto, argamassa, pedras de concreto e partes acabadas.

[0058] O cimento Portland é um ingrediente básico do concreto, argamassa e a maior parte de argamassas não especializadas. O uso mais comum para o cimento Portland é na produção de concreto. Concreto é um material essencialmente composto que consiste em agregado (brita e areia), cimento, e água. Como um material de construção, o concreto pode ser moldado em quase qualquer forma desejada, e uma vez endurecido, pode se tornar um elemento estrutural (suportando carga). O cimento Portland pode ser cinza ou branco.

[0059] Em uma modalidade preferencial, os agregados são selecionados do grupo que consiste em areia, granulados orgânicos e/ou inorgânicos, cascalho, preferencialmente com uma distribuição de tamanho de 0 a 16 mm, preferencialmente 0 a 8 mm.

[0060] Em uma modalidade preferencial o acelerador de pega contém como principais componentes sulfato, alumínio em estado de oxidação +3 ou misturas dos mesmos.

[0061] O documento US5340385 revela que diversos aceleradores

de pega químicos são bem conhecidos. São incluídos e compreendidos pela presente invenção álcali hidróxidos, silicatos, fluorossilicatos, formato de cálcio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, nitrato de cálcio e nitrito de cálcio. Adicionalmente o efeito de aceleração de pega no cimento é aumentado pela mistura de hidróxido de alumínio amorfo com sulfatos solúveis em água, nitratos e formatos dos metais de transição e terra alcalinos.

[0062] Em uma modalidade preferencial o acelerador de pega contém sulfato em quantidades entre 15 e 40 %, em peso, referenciado como o peso do dito acelerador, e/ou alumínio em estado de oxidação 3 em quantidades entre 3 e 10 % em peso, referenciado como o peso do dito acelerador.

[0063] Em uma modalidade preferencial da invenção o componente contendo hidrato de silicato de cálcio é o próprio hidrato de silicato de cálcio ou uma mistura contendo hidrato de silicato de cálcio.

[0064] Em uma modalidade preferencial adicional o hidrato de silicato de cálcio é usado com uma razão molar cálcio / silício (Ca / Si) de 0,5 a 2,0, preferencialmente 0,7 a 1,9, mais preferencialmente 1,6 a 1,8.

[0065] Em uma modalidade preferencial adicional o componente contendo hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) é uma suspensão ou um sólido, preferencialmente uma suspensão.

[0066] Em uma modalidade preferencial, o ligante hidráulico é usado em quantidades de 300 a 600 kg/m³, preferencialmente 380 a 500 kg/m³, mais preferencialmente 350 a 450 kg/m³.

[0067] Em uma modalidade preferencial adicional o componente contendo hidrato de silicato de cálcio (C S-H) é adicionado ao ligante hidráulico na fábrica de cimento, na fábrica de concreto, para o caminhão betoneira, para a bomba de transferência e/ou no bico de pulverização, mais preferencialmente à água de mistura.

[0068] Em uma modalidade adicional o componente contendo hidrato de silicato de cálcio (C S-H) é obtível pela reação de um composto de cálcio solúvel em água com um composto de silicato solúvel em água, em que a reação do composto de cálcio solúvel em água com o composto de

silicato solúvel em água é executada preferencialmente na presença de uma solução aquosa que contém pelo menos um polímero solúvel em água, preferencialmente um plastificante ou a super-plastificante, mais preferencialmente um polímero pente como dispersante preferencialmente adequada como um plastificante para ligantes hidráulicos de acordo com a EN 934-2. O mesmo pode conter qualquer tipo de mistura tal como retardantes, incorporadores de ar, ou combinações dos mesmos.

[0069] No contexto da presente invenção, o termo “polímero pente” é para ser entendido como polímeros que têm cadeias laterais relativamente longas (que tem um peso molecular de em cada caso pelo menos 200 g/mol, particularmente preferencialmente pelo menos 400 g/mol) em uma cadeia principal linear em intervalos mais ou menos regulares. Os comprimentos destas cadeias laterais são com frequência, aproximadamente, iguais, mas também podem diferir bastante uma do outra (por exemplo, quando macromônmeros poliéter que tem cadeias laterais de comprimentos diferentes são incorporadas na forma de unidades polimerizadas).

[0070] Uma modalidade preferencial adicional desta invenção é uma composição contendo ligante hidráulico pulverizável que pode ser preparada por um processo.

[0071] A invenção, além disso, compreende uma composição contendo ligante hidráulico pulverizável que compreende adicionalmente um super-plastificante, preferencialmente um éter policarboxilado e mais preferencialmente uma dispersão do mesmo.

[0072] Plastificantes ou dispersantes são aditivos que aumentam a plasticidade ou fluidez do material ao qual os mesmos são adicionados, estes incluem plásticos, cimento, concreto, gesso e corpos de argila. Plastificantes para concreto fluidificam a mistura antes de a mesma endurecer, aumentando sua trabalhabilidade ou reduzindo água, e usualmente não pretendem afetar o produto final após o mesmo endurecer. Adicionalmente, superplastificantes de concreto são misturas compostas com base em polímero policarboxilado e/ou formaldeído melamina sulfonado condensado, formaldeído naftaleno sulfonado condensado, ou famílias de polímeros acrílicos. O mesmo tem o

efeito vantajoso de uma habilidade de retenção de queda. O mesmo é especialmente adaptado para a produção de concreto de alta durabilidade, concreto auto-compactante, concreto que mantém alta trabalhabilidade, e também concreto com exigência de boa aparência.

[0073] Finalmente, a invenção compreende um método de uso da composição para o revestimento de substratos com concreto pulverizado ou argamassa pulverizada.

[0074] Pulverizando o revestimento sob o pilar (em cima) sua capacidade de suporte de carga é aumentada. O revestimento também pode ser aplicado para reduzir ou evitar desagregação, que é a erosão de superfícies de rocha expostas recentemente por ar no túnel ou mina, para a retirada de gás radônio em uma mina de urânio ou para estabilizar aterros, por exemplo, em uma pedreira, para estabilizar tetos de túneis ou similares.

[0075] De acordo com esta invenção os termos “concreto” e “argamassa”, respectivamente “concreto pulverizado” e “argamassa pulverizada”, também podem compreender outros materiais cimentícios. Por exemplo, rebocos com base em cimento para mineração e argamassas cimentícias de concreto para proteção de fogo.

[0076] A invenção será descrita com mais detalhes abaixo com referência a exemplos funcionais.

[0077] Os seguintes exemplos ilustram esta invenção.

Exemplo 1:

[0078] Influência na cinética de hidratação antecipada da combinação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1\%$ em peso) aceleradores de pega sem álcalis (figura 1).

[0079] Este exemplo mostra o efeito da combinação inventiva de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e um acelerador de pega (sem álcali, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 1.0\%$ em peso, de acordo com a EN 480-12) na cinética de hidratação antecipada da pasta de cimento Portland.

[0080] Para medir a cinética de hidratação, aproximadamente 2g de cimento foram pesadas em uma ampola de vidro que é vedada hermeticamente imediatamente após a mistura com água ou água de mistura

da solução (as misturas, se exigido, eram dissolvidas antecipadamente em água) e em seguida colocadas em um calorímetro isotérmico TAM Air. As medições foram executadas a temperatura de 20 °C.

[0081] As ditas misturas de pasta de cimento são compostas como segue:

Tabela 1

Componente (em g)	M 1.1	M 1.2	M 1.3	M 1.4	M 1.5	M 1.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Água	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio		0.112			0.112	0.112
Acelerador de pega sem álcali 1			0.160		0.160	
Acelerador de pega sem álcali 2				0.180		0.180

[0082] Ambos os aceleradores de pega sem álcalis 1 e 2 são baseados em sulfato de alumínio.

[0083] Os resultados são mostrados na figura 1. As linhas são dados de calorimetria isotérmica, e os símbolos identificam conjuntos de dados individuais. A adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) tem um efeito de aceleração significativo no segundo (hidratação de C₃S) pico (a taxa máxima é aumentada e o tempo para alcançar o pico de taxa diminuído), de modo que a adição de acelerador de pega tem um efeito de aceleração significativo no primeiro (dissolução) pico. A combinação de ambos mostra aceleração de ambos os picos de hidratação.

Exemplo 2:

[0084] Influência na cinética de hidratação antecipada da combinação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} > 1\%$ em peso de acordo com a EN 480-12) aceleradores de pega ricos em álcalis (figura 2).

[0085] Este exemplo mostra o efeito da combinação inventiva de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e um ($\text{Na}_2\text{O} > 1.0\%$ em peso de acordo

com EN 480-12) acelerador de pega rico em álcalis na cinética de hidratação antecipada de pasta de cimento Portland. Uma pasta de cimento é preparada e a cinética de hidratação medida como descrito no exemplo 1.

[0086] As ditas misturas de pasta de cimento são compostas como segue:

Tabela 2

Componente (em g)	M 2.1	M 2.2	M 2.3	M 2.4	M 2.5	M 2.6
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Água	0.900	0.812	0.900	0.900	0.812	0.812
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio		0.112			0.112	0.112
Acelerador de pega 3			0.180		0.180	
Acelerador de pega 4				0.140		0.140

[0087] O acelerador de pega 3 é baseado em silicato de sódio de modo que o acelerador de pega 4 é baseado em aluminato de sódio.

[0088] Os resultados são mostrados na figura 2. As linhas são dados de calorimetria isotérmica, e os símbolos identificam conjuntos de dados individuais. Como no exemplo 1, a adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) tem um efeito de aceleração significativo no segundo (C₃S hidratação) pico (a taxa máxima é aumentada e o tempo para alcançar o pico de taxa diminuído), de modo que a adição de acelerador de pega tem um efeito de aceleração significativo no primeiro (dissolução) pico. A combinação de ambos mostra aceleração de ambos os picos de hidratação.

Exemplo 3:

[0089] Influência da combinação inventiva no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland Tipo I (figura 3)

[0090] No exemplo 3 o efeito de um acelerador de pega sem álcalis no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland Tipo I é comparado com o efeito da combinação inventiva (hidrato de silicato de

cálcio (C-S-H) + acelerador de pega). Argamassas preparadas de acordo com a Norma Européia EN 196-1 foram escolhidas como misturas para exame. As ditas misturas são compostas como segue:

Tabela 3

Componente (em g)	M 3.1	M 3.2
CEM I 42.5N Heidelberg Anläggning	450	450
Areia Norma En 196	1350	1350
Água	202.5	177.5
Superplastificante de grande amplitude	0.9	0.45
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio		32.0
Acelerador de pega sem álcali	49.5	40.5

[0091] As amostras de argamassa foram examinadas com um penetrômetro da companhia LBG, que mede e grava um aumento gradual contínuo da consistência das misturas.

[0092] A influência positiva da combinação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e acelerador de pega no desenvolvimento de resistência antecipada é óbvia e pode ser visto na figura 3. A adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) melhora a performance do acelerador de pega convencional com este cimento Portland Tipo I por um fator de 2 dentro de 1 a 6 horas, a uma menor dosagem de acelerador de pega de 2% em peso de cimento.

Exemplo 4:

[0093] Influência da combinação inventiva no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland Tipo II (figura 4)

[0094] No exemplo 4 o efeito de um acelerador de pega sem álcalis no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland Tipo II é comparado com o efeito da combinação inventiva (hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) + acelerador de pega). Misturas de argamassa são preparadas e examinadas como descrito no exemplo 3. As ditas misturas são compostas como segue:

Tabela 4

Componente (em g)	M 4.1	M 4.2
CEM II/A-V 42.5R Norcem	450	450
Areia Norma EN 196	1350	1350
Água	202.5	177.5
Superplastificante de grande amplitude	0.9	0.45
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio		32.0
Acelerador de pega sem álcali	49.5	40.5

[0095] A influência positiva da combinação inventiva no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland tipo II é óbvia e é mostrada na figura 4. A adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) melhora a performance do acelerador de pega convencional dentro de 1 a 6 horas por um fator de 1,5 a uma menor dosagem de acelerador de pega de 2% em peso de cimento.

Exemplo 5

[0096] A influência da combinação inventiva no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland Tipo II em diferentes dosagens de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) (figura 5)

[0097] No exemplo 5 o efeito no desenvolvimento da resistência antecipada de cimento Portland tipo I da combinação inventiva em diferentes dosagens de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) é mostrada. Misturas de argamassa são preparadas e examinadas como descrito no exemplo 3. As ditas misturas são compostas como segue:

Tabela 5

Componente (em g)	M 5.1	M 5.2	M 5.3	M 5.4
CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	450	450	450	450
Areia Norma EN 196	1350	1350	1350	1350
Água	202.5	198.3	190.0	177.5
Superplastificante de grande amplitude	0.9	0.45	0.45	0.45
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio		5.34	16.0	32.0
Acelerador de pega sem álcali	36.0	36.0	36.0	36.0

[0098] Aumentando a dosagem do componente hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) uma melhoria proporcional na resistência antecipada é mostrada na figura 5.

Exemplo 6:

[0099] A influência da combinação inventiva no desenvolvimento de resistência antecipada de um cimento Portland Tipo II em diferentes temperaturas (figura 6)

[0100] No exemplo 6 o efeito no desenvolvimento da resistência antecipada de cimento Portland tipo II da combinação inventiva em diferentes temperaturas é mostrado. As misturas de argamassa são preparadas e examinadas como descrito no exemplo 3. As ditas misturas são compostas como segue:

Tabela 6

Componente (em g)	M 6.1	M 6.2	M 6.3
CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	450	450	450
Areia Norma EN 196	1350	1350	1350
Água	202.5	202.5	177.5
Superplastificante de grande amplitude	0.9	0.9	0.45
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio			32.0
Acelerador de pega sem álcali	36.0	36.0	36.0
Temperatura durante os experimentos (°C)	20	20	10

[0101] Como mostrado na figura 6, a adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) a uma argamassa acelerada pode compensar o baixo desenvolvimento de resistência a temperaturas baixas dentro das primeiras horas de hidratação. A combinação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e acelerador de pega a 10 °C e o acelerador de pega sozinho a 20 °C tem um desenvolvimento de resistência comparável nas primeiras duas horas.

Exemplo 7:

[0102] O efeito da combinação inventiva na pega e resistência a compressão de um cimento Portland Tipo II quando se adiciona o componente hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) em forma de pó ou suspensão (tabela 7b)

[0103] No exemplo 7 o efeito da combinação inventiva no tempo de

cura e na resistência a compressão de um cimento Portland tipo I quando o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) componente é adicionado como pó é comparada com a adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) como uma suspensão. Misturas de argamassa são preparadas e examinadas de acordo com a EN 196 1-3. As ditas misturas são compostas como segue:

Tabela 7a

Composição (g)	M 7.1	M 7.2	M 7.3
CEM II/A-V 42.5 R Norcem	450.00	450.00	450.00
Pó de hidrato de silicato de cálcio		7.00	
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio			25.30
Areia Norma EN196	1350.00	1350.00	1350.00
água	202.50	202.50	182.60
Superplastificante de grande amplitude	0.90	0.90	0.45
Acelerador de pega sem álcali	36.00	36.00	36.00
Composição (% bcw)			
Água/cimento	0.45	0.45	0.45
Superplastificante de grande amplitude	0.20	0.20	0.10
Suspensão de hidrato de silicato de cálcio		0.60	0.60
Acelerador de pega sem álcali	8.00	8.00	8.00

[0104] A adição de pó de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) mostra a melhoria comparável do acelerador de pega performance como a adição de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) na forma de suspensão como pode ser visto na tabela 7b.

Tabela 7b

	M 7.1	M 7.2	M 7.3
Pega inicial (min:s)	02:30	02:30	02:00
Pega Final (min:s)	13:30	14:30	13:00
Resistência a compressão 6h (N/mm ²)	2,9	4,6	4,5
Resistência a compressão 1d (N/mm ²)	18,7	22,3	22,4
Resistência a compressão 7d (N/mm ²)	34	38,9	33,7

Exemplo 8

[0105] A influência da combinação inventiva no desenvolvimento da resistência a compressão antecipada do concreto pulverizado em diferentes dosagens de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) (tabela 8b)

[0106] Os testes de concreto pulverizado foram executados com a combinação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e acelerador de pega de acordo com a invenção e os exemplos comparativos com respeito ao desenvolvimento da resistência a compressão de acordo com a Especificação Europeia EFNARC para concreto pulverizado 1999. As ditas misturas de concreto são compostas como segue:

Tabela 8a

Composição			M	M	M
			8.1	8.2	8.3
CIMENTO	CEM II/A-LL 42.5 Holcim Fluvio®4	[kg]	420	420	420
AREIA TIPO A	0-4mm	[kg]	1246	1246	1246
AREIA TIPO B	4-8mm	[kg]	534	534	534
ADITIVO	Superplastificante de grande amplitude	[%bcw]	1.2	1.2	1.2
	Suspensão de hidrato de silicato de	[%bcw]			
ADITIVO	cálcio	*	0.0	0.2	0.4
ACELERADO	Acelerador de pega sem álcali				
R		[%bcw]	8	8	8
relação Água/Cimento			0.45	0.43	0.44

*porcentagem baseada em substância ativa

[0107] Os resultados dos testes de concreto pulverizado com a combinação inventiva mostram uma grande melhoria no desenvolvimento de resistência antecipada como pode ser visto na tabela 8b.

Tabela 8b

		M 8.1	M 8.2	M 8.3
RESISTÊNCIA APÓS 3 min	[N/mm ²]	0,09	0,10	0,12
RESISTÊNCIA APÓS 6 min	[N/mm ²]	0,14	0,17	0,14
RESISTÊNCIA APÓS 15 min	[N/mm ²]	0,21	0,27	0,26
RESISTÊNCIA APÓS 30 min	[N/mm ²]	0,32	0,45	0,43
RESISTÊNCIA APÓS 1 h	[N/mm ²]	0,63	0,70	0,66
RESISTÊNCIA APÓS 2 h	[N/mm ²]	2,44	3,37	4,56
RESISTÊNCIA APÓS 4 h	[N/mm ²]	4,32	5,57	7,53
RESISTÊNCIA APÓS 6 h	[N/mm ²]	7,73	8,67	12,52
RESISTÊNCIA APÓS 24 h	[N/mm ²]	27,34	27,46	33,11

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma composição de ligante hidráulico pulverizável contendo como principais componentes água, agregados, ligante hidráulico, acelerador de pega, caracterizado pelo fato de que um componente contendo hidrato de silicato de cálcio obtido através da reação de um composto de cálcio solúvel em água com um composto de silicato solúvel em água executada na presença de, pelo menos, um polímero pente orgânico solúvel em água, é adicionado antes e/ou no bico de pulverização, em que o componente contendo hidrato de silicato de cálcio é adicionado ao ligante hidráulico como uma suspensão de hidrato de silicato de cálcio, como pó de hidrato de silicato de cálcio, ou com água de mistura.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ligante hidráulico é cimento, gesso, bassanita ou anidrido, cal, ligante hidráulico latente, preferencialmente cinzas volantes, escória de alto forno ou pozolanas, misturas dos mesmos, preferencialmente cimento Portland.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os agregados são selecionados do grupo que consiste em areia, granulados, cascalho, preferencialmente com uma distribuição de tamanho de 0 a 16 mm, ainda mais preferencialmente 0 a 8 mm.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o acelerador de pega contém como principais componentes sulfato, alumínio em estado de oxidação + 3 ou misturas dos mesmos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o acelerador de pega contém sulfato em quantidades entre 15 e 40 %, em peso, referenciado como o peso do dito acelerador, e/ou alumínio em estado de oxidação 3 em quantidades entre 3 e 10 % em peso, referenciado como o peso do dito acelerador.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente contendo hidrato de silicato de cálcio é hidrato de silicato de cálcio ou uma mistura contendo hidrato de silicato de cálcio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o hidrato de silicato de cálcio é usado com uma razão molar cálcio/silício (Ca/Si) de 0,5 a 2,0.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente contendo hidrato de silicato de cálcio está em uma forma líquida ou sólida, preferencialmente uma dispersão.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ligante hidráulico é usado em quantidades de 300 a 600 kg/m³.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente contendo hidrato de silicato de cálcio é adicionado ao ligante hidráulico na fábrica de cimento, na fábrica de concreto, para o caminhão betoneira, para a bomba de transferência e/ou para o bico de pulverização.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero pente como dispersante é adequado como um plastificante para ligantes hidráulicos de acordo com a EN 934-2.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrato de silicato de cálcio é usado com uma razão molar cálcio/silício (Ca/Si) de 0,7 a 1,9.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrato de silicato de cálcio é usado com uma razão molar cálcio/silício (Ca/Si) de 1,6 a 1,8.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ligante hidráulico é usado em quantidades de 380 a 500 kg/m³.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ligante hidráulico é usado em quantidades de 350 a 450 kg/m³.

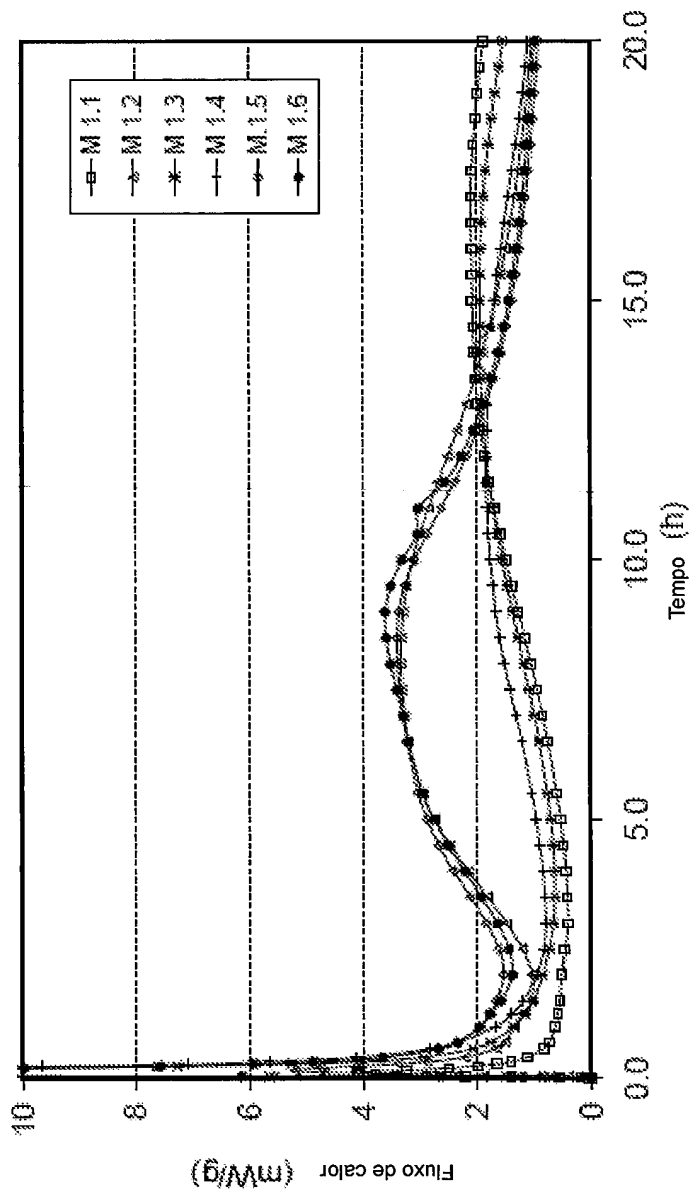


Fig 1

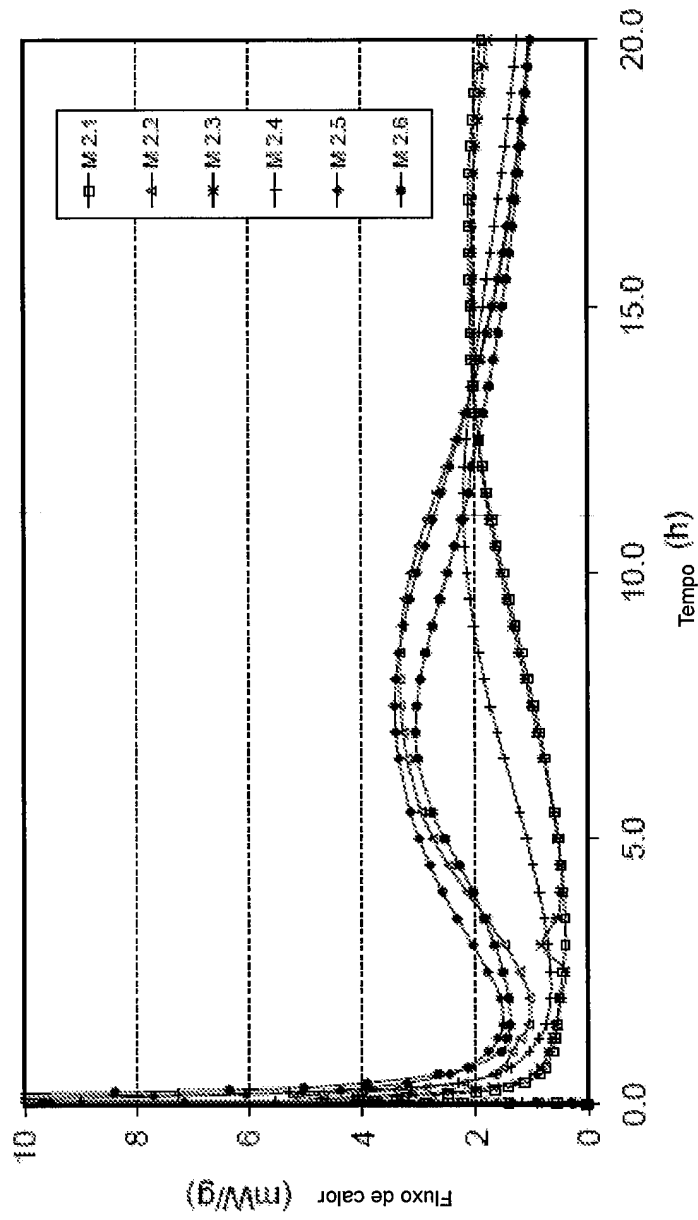


Fig 2

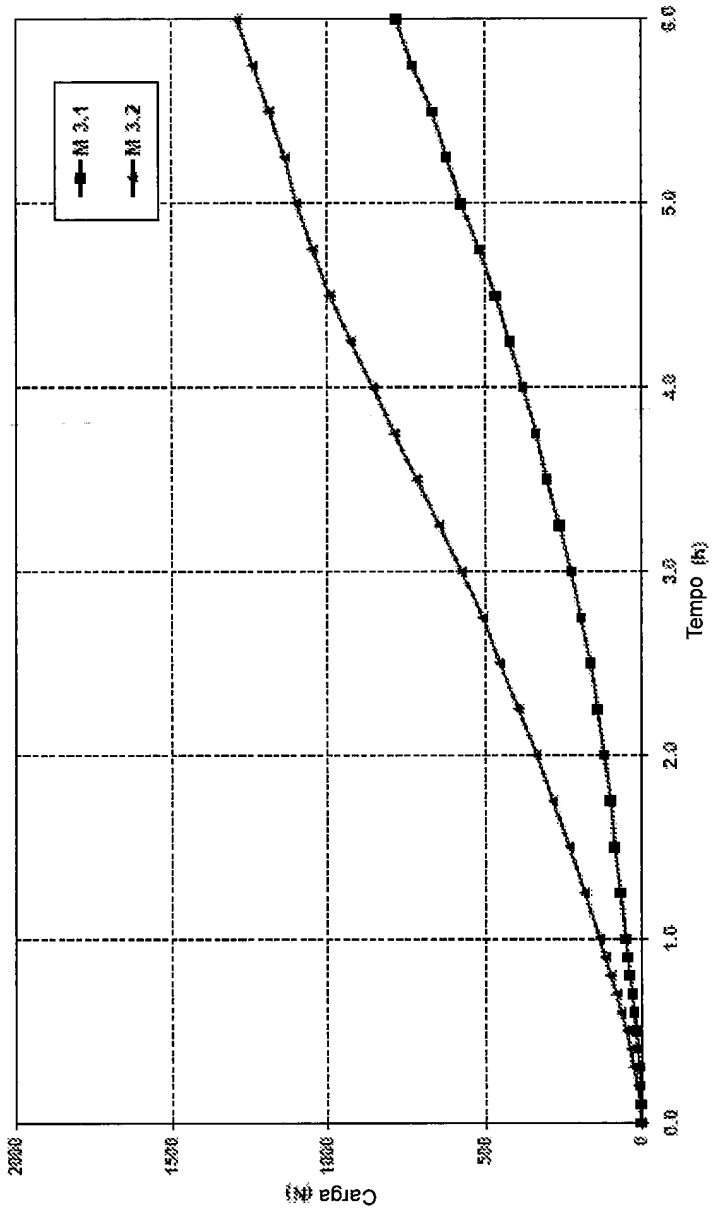


Fig 3

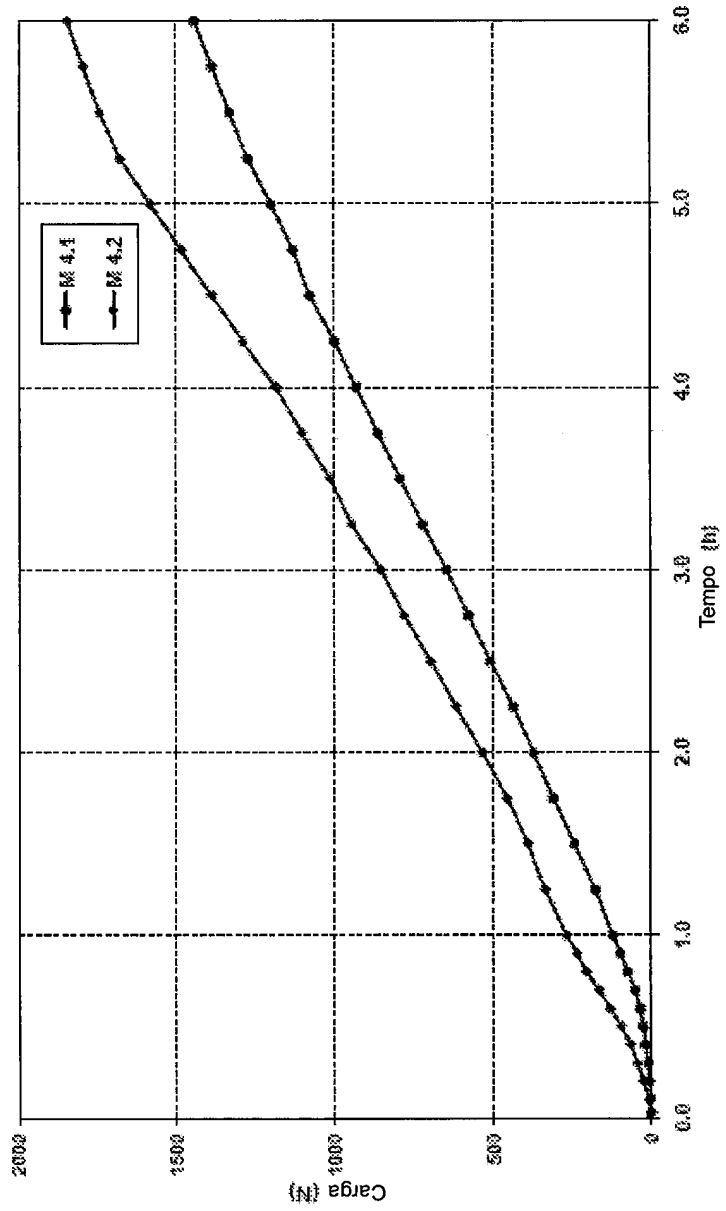


Fig 4

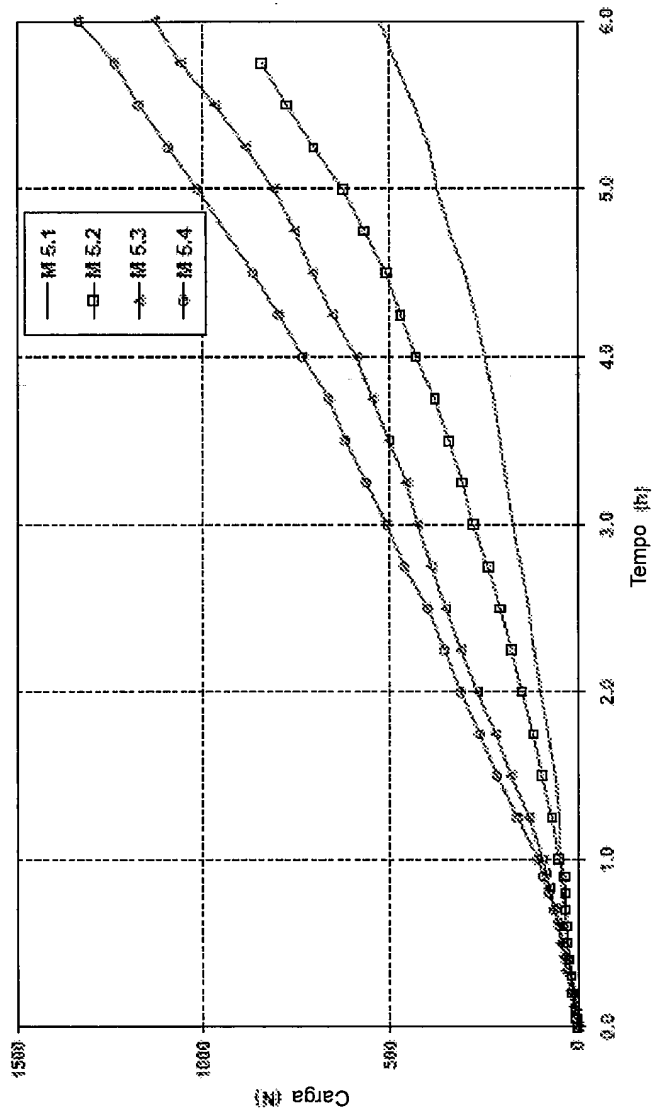


Fig 5

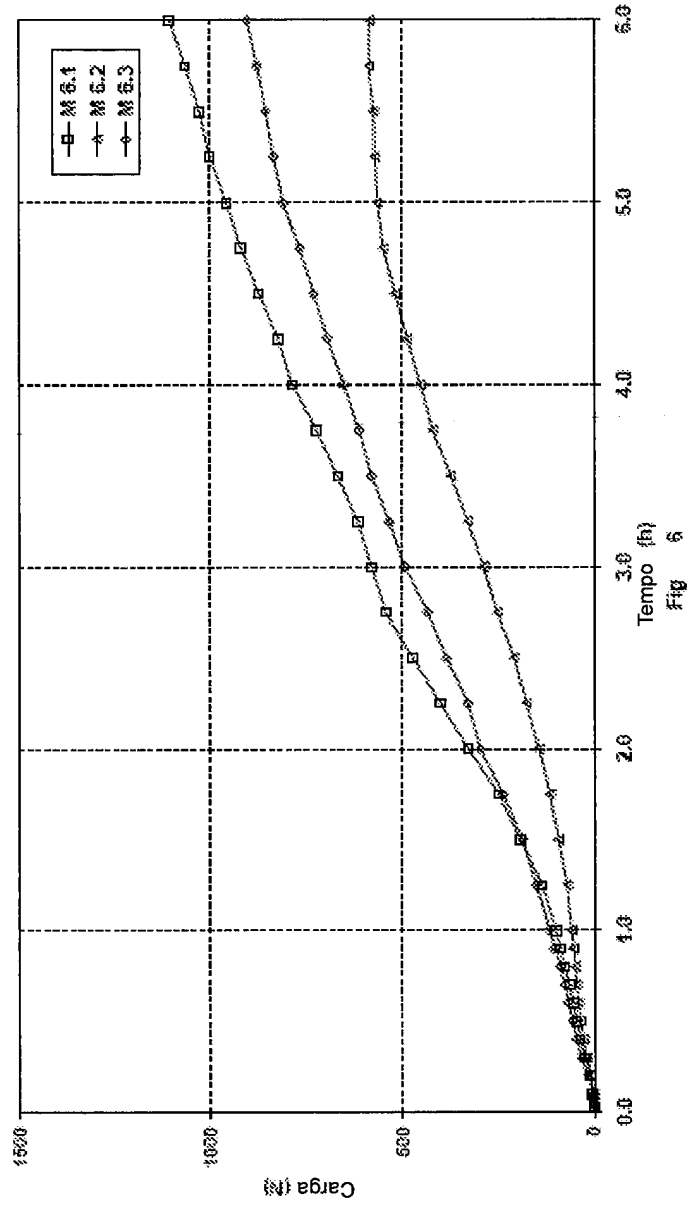


Fig 6